

Partial Translation of JP63-090521 (Ref. 5) (June 9, 2010)

Title of the invention: PRODUCTION OF AMPHOLYTIC POLYMER PARTICLE

Publication No.: JP63-090521

Publication Date: April 21, 1988

Filing No.: JP61-236692

Filing Date: October 4, 1986

Applicant: NIPPON ZEON CO.

Claim 1

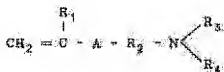
A method of preparing an ampholytic polymer particle prepared by dissolving a monomer mixture comprising (1) an ethylenic unsaturated amine monomer, (2) an ethylenic unsaturated carboxylic acid monomer and (3) a nonionic ethylenic unsaturated amide monomer in a lower alcohol (the amount of (1)+(2) is at least 30 mol%) without a dispersant, and adding a radical polymerization initiator to the mixture to polymerize the mixture without a dispersant.

ABSTRACT

PURPOSE: To obtain the ampholytic polymer having a low impurity content and suitable for fiber, etc., by carrying out the radical polymerization of an ethylenic unsaturated amine with a specific amount of unsaturated carboxylic acid and a nonionic unsaturated amide in a lower alcohol.

Notes:

An ethylenic unsaturated amine monomer (1) is represented by the following formula:



(wherein R₁ is H or methyl group; R₂ is a C₁₋₁₂ alkylene; R₃ and R₄ are H or a C₁₋₁₂ alkyl group; and A is -O-, etc.) (e.g., aminoethyl vinyl ether).

An ethylenic unsaturated carboxylic acid monomer (2) includes an acrylic acid.

A lower alcohol includes methyl alcohol.

A radical polymerization initiator includes acetyl peroxide.

Partial translation of detailed description (August 11, 2010)

An ethylenic unsaturated carboxylic acid monomer (2) to be used in the present invention includes an unsaturated carboxylic acid, such as acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid, cinnamic acid, itaconic acid, fumaric acid, maleic acid, butene tricarboxylic acid, 3-butenic acid, 4-pentenic acid; and a monoalkyl ester of unsaturated dicarboxylic acid, such as monoethyl itaconate, monobutyl fumarate, monobutyl maleate, and they may be used alone or in combination thereof. They may be also used as an alkali metal salt, such as Na salt and K salt, or ammonium salt.

A nonionic ethylenic unsaturated amide monomer (3) to be used in the present invention includes acrylamide, methacrylamide, diacetone acrylamide, N-hydroxymethyl acrylamide, etc., and they may be used alone or in

combination thereof. Acrylamide is especially preferred.

In order to obtain an ampholytic polymer particle by polymerization, it is necessary to use the monomers mentioned above and a lower alcohol as a polymerization solvent, which dissolves the monomers. The lower alcohol to be used in the present invention includes methyl alcohol, ethyl alcohol, propyl alcohol, etc.

Table 1 Composition of Example 1

No. monomer	comparative example 1	working example			
		2	3	4	5
(1) DMAPAA ¹	8.59 g (75 mol%)	7.89 g (65 mol%)	7.76 g (65 mol%)	6.66 g (50 mol%)	1.01 g (5 mol%)
(2) MAA ²	0.63 g (10 mol%)	1.00 g (15 mol%)	1.97 g (30 mol%)	1.83 g (25 mol%)	1.66 g (15 mol%)
(3) AAM ³	0.78 g (15 mol%)	1.10 g (20 mol%)	0.27 g (5 mol%)	1.51 g (25 mol%)	7.33 g (80 mol%)
form of polymer	dissolved in ethanol	particle	particle	particle	particle

¹ dimethylaminopropyl acrylamide

² methacrylic acid

³ acrylamide

Table 2 Composition of Example 2

No. monomer	comparative example 6	working example			
		7	8	9	10
(1) DM ⁴	8.70 g (75 mol%)	8.03 g (65 mol%)	8.02 g (65 mol%)	6.87 g (50 mol%)	1.04 g (5 mol%)
(2) AA ⁵	0.53 g (10 mol%)	0.85 g (15 mol%)	1.70 g (30 mol%)	1.58 g (25 mol%)	1.43 g (15 mol%)
(3) AAM	0.79 g (15 mol%)	1.12 g (20 mol%)	0.28 g (5 mol%)	1.55 g (25 mol%)	7.53 g (80 mol%)
form of polymer	dissolved in ethanol	particle	particle	particle	particle

⁴ dimethylaminoethyl methacrylate⁵ acrylic acid

Composition of Example 3

No.	Example 3
monomer	
(1) DM	14.73 g
(2) AA	4.07 g
(3) AAM	1.17 g
form of polymer	high water- absorption particle

Partial Translation of JP63-090521 (Ref. 5)

Title of the invention: PRODUCTION OF AMPHOLYTIC POLYMER
PARTICLE

Publication No.: JP63-090521

Publication Date: April 21, 1988

Filing No.: JP61-236692

Filing Date: October 4, 1986

Applicant: NIPPON ZEON CO.

Claim 1

A method of preparing an ampholytic polymer particle prepared by dissolving a monomer mixture comprising (1) an ethylenic unsaturated amine monomer, (2) an ethylenic unsaturated carboxylic acid monomer and (3) a nonionic ethylenic unsaturated amide monomer in a lower alcohol (the amount of (1)+(2) is at least 30 mol%) without a dispersant, and adding a radical polymerization initiator to the mixture to polymerize the mixture without a dispersant.

ABSTRACT

PURPOSE: To obtain the ampholytic polymer having a low impurity content and suitable for fiber, etc., by carrying out the radical polymerization of an ethylenic unsaturated amine with a specific amount of unsaturated carboxylic acid and a nonionic unsaturated amide in a lower alcohol.

Notes:

An ethylenic unsaturated amine monomer (1) is represented by the following formula:

⑨ 日本国特許庁(J P)

⑩ 特許出願公開

⑨ 公開特許公報(A)

昭63-90521

⑪ Int. Cl.¹

識別記号

庁内整理番号

⑫ 公開 昭和63年(1988)4月21日

C 08 F 220/34
2/06
216/14
220/04
220/54
220/60

MMR
MAX
MKZ
MLR
MNC
MNH

8620-4J
7224-4J
8620-4J
8620-4J
8620-4J
8620-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑬ 発明の名称 両性重合体粒子の製造方法

⑭ 特 願 昭61-236692

⑮ 出 願 昭61(1986)10月4日

特許法第30条第1項適用 昭和61年9月20日 社団法人日本化学会発行の第39回コロイドおよび界面化学討論会講演要旨集に発表

⑯ 発 明 者 川 口 春 馬 神奈川県横浜市旭区中沢町86-43

⑰ 発 明 者 野 尻 法 夫 東京都目黒区八雲4-5-14

⑱ 発 明 者 大 塚 保 治 東京都杉並区高井戸東3-23-13

⑲ 出 願 人 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

明 細 書

1. 発明の名称

両性重合体粒子の製造方法

2. 特許請求の範囲

エチレン系不飽和アミン単量体(1)、エチレン系不飽和カルボン酸単量体(2)及びノニオン性エチレン系不飽和アミド単量体(3)を含む単量体混合物をラジカル重合開始剤を用いて、前記各単量体を溶解する低級アルコール中で分散剤を使用せずに重合するに際し、該単量体混合物中の単量体(2)及び単量体(3)の合計量が少なくとも30モル%であることを特徴とする両性重合体粒子の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は両性重合体粒子の製造方法に關し、さらに詳しくは不純分含量の少ない両性重合体を粒子状で得る方法に關するものである。

既重合法あるいは逆相懸濁重合法が知られているが、水相重合では重合中の粘度の上昇により重合熱の除去が困難になるためモノマー濃度が上げられないばかりか、乾燥、粉碎が困難という欠点を有している。また、単量体混合物の水溶液を微水性溶剤に分散、懸濁させた状態で重合を行なう、いわゆる逆相懸濁重合によっても粒子状重合体を得ることができるが、油溶性界面活性剤が用いられるため純粋な重合体を得るためには後処理工程が複雑になることはさけることができない。更に、重合体を粒子状で得るためには、共沸脱水により重合体から水分を除去するなど乾燥に特殊な方法が必要となる。また重合体粒子中に単量体が残留する場合はいずれの重合法においても残留単量体の除去は容易でない。

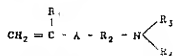
本発明の目的は前記の欠点のない両性重合体粒子の製造方法の提供にある。

(問題点を解決するための手段)

ノニオン性エチレン系不飽和アミド単量体(3)を含む単量体混合物をラジカル重合開始剤を用いて、前記各単量体を溶解する低級アルコール中で分散剤を使用せずに重合するに際し、該単量体混合物中の単量体(2)及び単量体(3)の合計量が少なくとも30モル多であることを特徴とする両性重合体粒子の製造方法を用いることによって達成される。

本発明の特徴は親水性直合体粒子を得るに際し、油性界面活性剤等の分散剤を用いることなく単量体混合物を重合せしめ、微粒子状で直合体を製造することであり、直合体粒子中には未反応の単量体が残るおそれがないため、従来公知の重合方法に比べて極めて工程が簡略化される利点がある。

本発明で使用するエチレン系不飽和アミン単量体(1)は一般式



(式中R₁はH又はメチル基、R₂はC₁～C₁₂のアルキレン基、R₃及びR₄はH又はC₁～C₁₂

単量体は1種又は2種以上組合わせて使用される。

本発明で使用するエチレン系不飽和カルボン酸単量体(2)としてはアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソ戊酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、シクロヘキサトリカルボン酸、3-ブテン酸、4-ブテン酸などの不飽和カルボン酸；イタコン酸モノエチルエステル、フマル酸モノブチルエステル、及びマレイン酸モノブチルエステルなどの不飽和カルボン酸のモノアルキルエステルなどが挙げられ、1種または2種以上組合わせて使用される。これらの単量体はNa塩、K塩等のアルカリ塩として、あるいはアンモニウム塩として使用してもよい。

本発明で使用するノニオン性エチレン系不飽和アミド単量体(3)としては、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-ヒドロキシメチルアクリルアミドなどが挙げら

る。アルキル基、Aは $\text{O}=\text{C}-\text{O}-$ 、 $\text{O}=\text{C}-\text{NH}-$ 又は $-\text{O}-$ を表わす。

で表わされる単量体であり、例えば

メチルアミノエチル(メタ)アクリレート、1-ブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジブチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどのエチレン系不飽和カルボン酸のアミノアルキルエステル；メチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドなどのエチレン系不飽和カルボン酸のアミノアルキルアミド；アミノエチルビニルエーテル、メチルアミノエチルビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテルなどのアミノアルキルビニルエーテルが挙げられる。またこれらアミン単量体を4級化したものも使用できる。これらの

ミドである。

本発明においては上記単量体(1)、(2)及び(3)の混合物中の単量体(2)及び(3)の合計量が30モル多以上であることが必要で、30モル未満では良好な粒子状の直合体が得られない。好ましくは50モル多以上である。単量体(1)及び単量体(2)の使用量は両性直合体の使用目的に応じて適宜決められ、本発明においては使用量は特に制限されない。通常単量体(1)対単量体(2)の使用割合は20～80モル対80～20モル多である。さらに本発明においては単量体(1)～(3)以外にこれらと共重合可能な単量体を直合体が粒子状で得られる範囲内で使用することができ。

両性直合体を重合により粒子状で得るためには、前記の単量体の条件と共に重合溶媒として前記各単量体を溶解する低級アルコールを使用することが不可欠である。本発明で使用する低級アルコールとしてはメチルアルコール、エチルアルコ-

合物を通常 50 重量部、好ましくは 10~40 重量部の割合となる様に溶解し、ラジカル重合開始剤を用いて重合を行うことによって製造される。重合に際しては分散剤を使用する必要がないことも本発明の特徴である。

本発明で製造されるラジカル重合開始剤としては従来より知られたアゾ系化合物、有機過酸化物等が用いられ、例えばアゾ化合物としては 2,2'-アゾビス(2-アミノニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチル-2-アミノニトリル等を挙げることができる。有機過酸化物としてはアセナルパーオキシaid、プロピオナルパーオキシaid、イソブチルパーオキシaid等を挙げることができるが、これらを適宜組合せて用いてもよく、要は重合温度で用いる溶媒に相容であればよい。使用量も等に限られず、該重合剤の種類によって異なるが通常は単量体混合液 90 重量部当り 0.005~5 重量部の割合で用いられる。また重合温度は用いる溶媒の種類、ラジカル開始剤の種類によって異なるが通常 20~90℃の範囲であることが望ましい。

製造法として、別にジメチルアミノプロピルアクリレート (DMAAA) と略する) メタクリル酸 (MAA と略する)、アクリルアミド (AAM と略する) を用いて示す重合液をエチルアルコールに溶解させ、重量 9.9g としたものを反応器に仕込み、次にエチルアルコール 1g にアゾビスイソブチロニトリル 0.05g を溶解して攪拌中の反応器に加えた。反応器を 60℃恒温槽に浸し、6 時間重合を行った。重合体重合体を比較させ、デカンテーションによりエチルアルコール上澄相と重合体粗品とに分離した。重合体粒子は 60℃で減圧乾燥した。重合の結果を第 1 表に併記した。

重合終了後、過剰あるいはデカンテーション等により粒子あるいは筋体状の両性重合体が溶媒より分離される。得られた重合体粒子は乾燥することにより、未反応の単量体ほとんど存在しない純度の極めて高い重合体粒子となる。

本発明の両性重合体は使用する単量体中に架橋性単量体が存在しなければ水溶性重合体であり、界面活性剤、分散剤、石油回収助剤、糊料、紙加工処理剤等として使用することができる。また、単量体混合物中に、例えばメチレンビス(メタ)アクリルアミド、エチレンジグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートなどの架橋性単量体を存在させた場合には重合体は水不溶性となり、致水性重合体としての使用が可能となる。

(実施例)

以下に実施例により本発明を具体的に説明する。

実施例 1

攪拌機、冷却用コンデンサー、窒素ガス導入管、温度計を付した 200cc の反応器を予め十分に窒

表 1

比較例 重合体	本発明例				
	1	2	3	4	5
DMAAA	8.59 (75モル%)	7.89 (65モル%)	7.76 (65モル%)	6.66 (50モル%)	1.01 (5モル%)
MAA	0.63 (10モル%)	1.00 (15モル%)	1.97 (30モル%)	1.83 (25モル%)	1.66 (15モル%)
AAM	0.78 (15モル%)	1.10 (20モル%)	0.27 (5モル%)	1.51 (25モル%)	7.33 (80モル%)
重合体の形態	エチルアルコールに溶解	粒子状	粒子状	粒子状	粒子状

実施例 2

実施例 1 と同様の処方でジメチルアミノエチルメタクリレート (DM と略す)、アクリル酸 (AA と略す)、メタクリルアミド (AAM) を共重合させて 2 液型塗料の結果を得た。

部 2 表

実施例 番号	単量体	実 効 率				粒子状
		6	7	8	9	10
(1)	DM	8.70 (75モル%)	8.03 (65モル%)	8.02 (65モル%)	6.87 (50モル%)	1.04 (5モル%)
(2)	AA	0.53 (10モル%)	0.85 (15モル%)	1.70 (30モル%)	1.58 (25モル%)	1.43 (15モル%)
(3)	AAM	0.79 (15モル%)	1.12 (20モル%)	0.28 (5モル%)	1.55 (25モル%)	7.53 (80モル%)
重合体の形態		エチルアルコールに溶解				粒子状

実施例 3

実施例 1 と同様の反応器にジメチルアミノエチルメタクリレート 14.73g、アクリル酸 4.07g、アクリルアミド 1.17g、メタレンビスアクリルアミド 0.9g をエチルアルコール 79g に溶解させ、攪拌を仕込み、次いでアソビスイソブチロニトリル 0.05g をエチルアルコール 1g に溶解させ、溶液中の反応器に加えた。反応器を 60℃ 恒温槽に渡し、攪拌下 6 時間重合反応を行なった。重合体と重合体を比較させ、アカンテーシオンによりエチルアルコール上層相と重合体粒子を分離し、重合体粒子を 80℃ で減圧乾燥させた。得られた重合体は粒子状で高吸水性を有していた。